

549, 594

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局(43) 国际公布日:  
2004年9月30日(30.09.2004)

PCT

(10) 国际公布号:  
WO 2004/083123 A1(51) 国际分类号<sup>7</sup>: C01G 37/14

(21) 国际申请号: PCT/CN2003/000199

(22) 国际申请日: 2003年3月19日(19.03.2003)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国科学院过程工程研究所(INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100080 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 李佐虎(LI, Zuohu) [CN/CN]; 张懿(ZHANG, Yi) [CN/CN]; 郑诗礼(ZHENG, Shili) [CN/CN]; 齐涛(QI, Tao) [CN/CN]; 李会泉(LI, Huiquan) [CN/CN]; 徐红彬(XU, Hongbin) [CN/CN]; 王志宽(WANG, Zhikuan) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100080 (CN)。

(74) 代理人: 北京律诚同业知识产权代理有限公司(LECOMTE INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD); 中国北京市海淀区知春路23号量子银座306室, Beijing 100083 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

根据细则4.17的声明:

- 关于发明人身份(细则4.17(i)) 对除美国以外的所有指
- 定国
- 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))对除美国以外的所有指定国
- 关于发明人身份(细则4.17(i))仅对美国

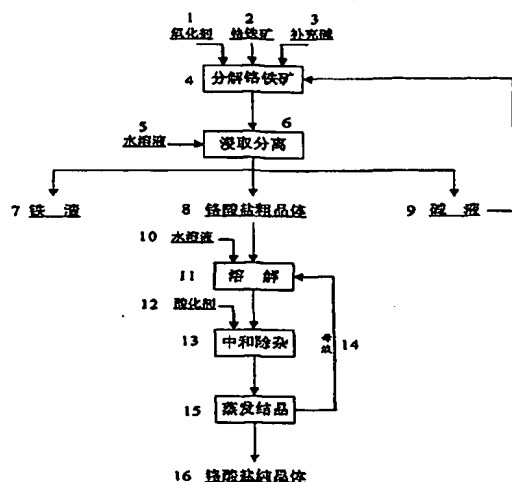
本国际公布:

- 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF ALKALI METAL CHROMATES

(54) 发明名称: 铬酸盐的生产方法



- 1... OXIDANT
- 2... CHROME ORES
- 3... SUPPLEMENT ALKALI
- 4... DECOMPOSING CHROME ORES
- 5... AQUEOUS SOLUTION
- 6... LEACHING AND SEPARATION
- 7... FERROUS RESIDUE
- 8... CHROMATE CRUDE CRYSTAL
- 9... AQUEOUS SOLUTION
- 10... AQUEOUS SOLUTION
- 11... DISSOLUTION
- 12... ACID
- 13... NEUTRALISATION AND TRASH EXTRACTION
- 14... MOTHER LIQUOR
- 15... VAPORIZATION AND CRYSTALLIZATION
- 16... CHROMATE PURE CRYSTAL

(57) Abstract: A method for production of chromates, especially for production of alkali metal chromates is disclosed. Chrome ores react with an oxidant in aqueous solution or in the molten salt of alkali metal hydroxide, to form the resultant mixture containing alkali metal hydroxide, alkali metal chromate and ferrous residue. Alkali metal chromate is recovered by the separation of the diluted mixture, wherein the diluted mixture is formed by the dilution of the resultant mixture with an aqueous solution of alkali metal hydroxide. Alkali metal chromate is purified to produce pure crystal of alkali metal chromate. The alkali metal chromate and its pure crystal can be used as the raw materials for producing other chromium compounds. Compared with the traditional roasting method, the new method has the advantages of decreasing the reaction temperature about 700°C, of improving the chromium yield up to nearly 100%, of minimizing the amount of ferrous residue by non-inert addition, and of eliminating the environmental pollution problems associated with the disposal of the chromium-containing residue by using ferrous residue as the raw material in the cement and steel-making industry after magnesium extraction.

[见续页]

WO 2004/083123 A1



---

**(57) 摘要**

本发明涉及一种铬酸盐的生产方法，特别是涉及碱金属铬酸盐的生产方法。该方法包括：铬铁矿在碱金属氢氧化物熔体或水溶液中与氧化剂进行反应，得到含碱金属氢氧化物、碱金属铬酸盐及铁渣的混合产物；用碱金属氢氧化物水溶液浸取反应产物得到浸出浆料，从浸出浆料中分离出铬酸盐粗产品；铬酸盐粗产品可经纯化制得铬酸盐纯晶体。铬酸盐粗产品和铬酸盐纯晶体均可用作生产其它铬化合物的原料。与目前工业上采用的焙烧方法相比较，反应温度下降 700℃ 左右，铬回收率提高至接近 100%，不使用钙质辅料，铁渣产生量可减至最低，且经提镁后可用作其它工业的原料，彻底消除了添加钙质辅料所造成的环境污染和铬渣处置难题。

## 铬酸盐的生产方法

### 技术领域

本发明涉及一种铬酸盐的生产方法，特别是涉及碱金属铬酸盐的生产方法。

### 技术背景

铬酸盐是一种非常重要的化工原料，作为制备重铬酸盐、氧化铬和铬酸酐等铬系列化工产品的原料，主要用于鞣革、颜料、染料、冶金、材料、搪瓷、金属和防腐蚀及医药。

用铬铁矿生产铬酸盐是化工与冶金交叉的重要基础原料工业。铬酸盐现行工业化生产方法主要是碱金属碳酸盐焙烧法，将铬铁矿、碱金属碳酸盐及空气在回转窑中进行高温氧化焙烧反应，反应温度为 900-1200℃，反应过程需加入碱性辅料，如石灰、白云石或氧化铁等，用水浸取焙烧产物，获得铬酸盐粗产品，再经除杂-蒸发结晶，可以获得铬酸盐纯产品或其它含铬化合物产品。但是，焙烧法生产铬酸盐产生大量高毒性含铬废渣，造成严重环境污染，是迄今尚未解决的世界环保难题。

目前，包括中国在内的很多国家，仍使用有钙焙烧传统工艺，在焙烧中加入钙质辅料，其为碱性化合物。钙质辅料的作用是克服焙烧过程中铬铁矿表面液膜构成的传质阻力，强化矿物分解过程，以及降低碱原料消耗，提高产品质量，消除铬铁矿中的酸性组分如氧化铝、二氧化硅等对焙烧、分离过程和产品质量的不利影响。此法中钙质辅料用量为铬矿量的 2 倍，反应温度高达 1200℃，而铬回收率不足 80%，并且生产每吨铬盐产品需排放 2.5-3.0 吨高毒性铬渣。当前对铬渣的处置以填埋为主，这不仅浪费了铬资源和钙质辅料，且存在重大环境安全隐患。

为达到铬渣排放量最小化和铬回收率最大化的目的，国内外进行了少钙及无钙焙烧技术的研究。在美英等发达国家已实现工业化的无钙焙烧专利技术，与少钙焙烧法均属于焙烧法的改进型技术。该技术将部分铬渣替代钙质辅料，增加铬渣在回转窑中的停留时间，进一步氧化铬渣中的铬以提高铬回收率，同时可减少辅料用量或甚至不用辅料，从而减少铬渣排放量。

作为目前最先进的焙烧技术的无钙焙烧法，与有钙焙烧法相比，具有更高的铬收率和更少的铬渣排放量，但是无钙焙烧法的铬总收率为 90%，而且每生产一吨产品需排放 0.8 吨含铬废渣，仍未能彻底解决铬渣污染难题。

八十年代以来，研究报道了熔盐法生产铬酸盐。此法使用熔融碱金属氢氧化物或

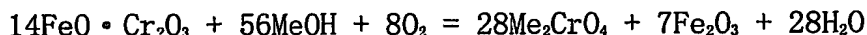
碳酸盐及空气氧化分解铬铁矿，碱金属氢氧化物或碳酸盐用量高于铬铁矿分解所需的化学反应计量用量，反应温度要高于熔点，为 500-900℃，此法没有涉及熔盐介质中连续氧化-相分离的关键技术，更不具备工业可操作性。

综上所述，各种现有铬酸盐生产方法都会产生大量的含铬废渣，环境污染严重。而且，这些方法均未能获得近 100%的铬回收率，也不能利用铬铁矿中其它有价值的组分诸如 Al, Mg, Fe 等，造成铬矿资源浪费。

## 发明内容

本发明的目的在于克服现有铬酸盐生产方法存在的对环境污染严重、铬矿资源利用率低及反应温度高的缺陷，从而提供一种具有工业可操作性、无须添加辅料的铬酸盐生产方法。

本发明提供的铬酸盐的生产方法，其原理是铬铁矿在 200-550℃的碱金属氢氧化物熔体或水溶液中，与氧化剂进行多相反应，铬铁矿中三价铬被氧化为六价铬，生成碱金属铬酸盐。以氧气为氧化剂的反应式如下：



其中，Me 代表碱金属，为钠或钾。

本发明的目的是通过以下技术方案实现的：

本发明提供的铬酸盐的生产方法，其特征在于：将铬铁矿在碱金属氢氧化物熔体或水溶液中用氧化剂进行氧化分解，用水溶液浸取反应产物得到浸出浆料，从浸出浆料中分离出铬酸盐粗产品，该方法包括如下步骤：

- 1) 分解铬铁矿：铬铁矿在碱金属氢氧化物熔体或水溶液中与氧化剂在反应器中进行反应，得到含碱金属氢氧化物、碱金属铬酸盐及铁渣的混合产物；其中碱金属氢氧化物的重量为铬铁矿重量的 2—8 倍；氧化剂用量等于或超过铬铁矿分解所需的化学反应计量用量；反应体系的水含量为所有反应物总重量的 0-50wt%；反应温度为 200-550℃；反应时间为 1—20 小时；
- 2) 将步骤 1) 得到的混合产物用 0-30wt%碱金属氢氧化物水溶液进行浸取，得到含 30-70wt%碱金属氢氧化物的浆料；
- 3) 将步骤 2) 得到的浸出浆料进行分离，分别得到碱金属铬酸盐粗产品、铁渣和碱液。

本发明提供的铬酸盐的生产方法，还包括将铬酸盐粗产品纯化制得铬酸盐纯晶体的步骤，按如下步骤进行：

- 4) 步骤 3) 得到的铬酸盐粗产品用水溶液溶解，得到铬酸盐溶液；
- 5) 将步骤 4) 得到的铬酸盐溶液用酸化剂调 pH=3-9，滤除沉淀物，得到铬酸盐纯溶液；
- 6) 将铬酸盐纯溶液加热蒸发，进行结晶、过滤、干燥，得到铬酸盐纯晶体产品和结晶母液。

所述的步骤 1) 中的氧化剂包括空气、氧气、硝酸钠、硝酸钾、过氧化钠、过氧化钾或其混合物。

所述的步骤 1) 中的碱金属氢氧化物包括由步骤 3) 返回的碱金属氢氧化物、补加的碱金属氢氧化物或其混合物。

所述的步骤 1) 和步骤 2) 中的碱金属氢氧化物是氢氧化钠或氢氧化钾。

包括步骤 3) 得到的碱液返回步骤 1) 用于作为分解铬铁矿的碱金属氢氧化物水溶液。

所述的步骤 4) 中的水溶液是 0—20 wt% 的氢氧化钠或氢氧化钾水溶液。

步骤 5) 所述的酸化剂是无机酸、酸性气体、铬酸酐、重铬酸钠、重铬酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硫酸氢钠或硫酸氢钾等；所述的无机酸包括硫酸、盐酸或硝酸；所述的酸性气体是二氧化碳或二氧化硫。

包括步骤 6) 得到的结晶母液返回步骤 4)，用于作为溶解铬酸盐粗产品的水溶液。

与现有的铬酸盐生产方法相比，本发明提供的铬酸盐生产方法的优点在于：

- 1) 本发明提供的铬酸盐生产方法中反应温度为 200—550℃，比已有的焙烧法下降 700℃左右，可大幅降低能耗，而且反应条件温和，工业可操作性强；
- 2) 本发明提供的铬酸盐生产方法中铁渣含铬量降至 $\leq 0.5\%$ ，铬回收率接近 100%，比现有的工业法提高 10—20%，从而提高了铬矿资源利用率；
- 3) 本发明提供的铬酸盐生产方法中得到的铬酸盐粗产品可经纯化制得铬酸盐纯晶体，铬酸盐粗产品和铬酸盐纯晶体均可用作生产其它铬化合物的原料；
- 4) 本发明提供的铬酸盐生产方法中不添加任何辅料，从源头减少了渣量，产生的铁渣量为 0.6 吨/每吨产品，排渣量仅为有钙焙烧法的 1/4，且无粉尘废气，从而减少了对环境的污染；
- 5) 本发明得到的铁渣基本不含铬，为仅富集铁、镁的均匀粉体，铁渣经提镁后可用作

- 钢铁或水泥工业的铁系原料，消除了铁渣的处置难题及铁渣所造成的环境污染；
- 6) 本发明用于分解铬铁矿的碱金属氢氧化物经分离后循环使用，大幅度削减了碱原料的化学消耗，降低原料成本。

## 附图说明

图 1. 本发明的工艺流程示意图。

## 具体实施方案

### 实施例 1:

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，氢氧化钾及脱除部分水的循环返回到反应器的氢氧化钾溶液，其中氢氧化钾总量与铬铁矿的重量比为 4: 1，通入空气，完全混合后，升温至 300℃，反应 10 小时，得到含碱液、铬酸钾及铁渣的混合产物，铬铁矿中的铬转化率大于 99%。

用浓度为 30wt% 的氢氧化钾水溶液浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 60wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钾粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.055wt%。

将铬酸钾粗产品用 1wt% 的氢氧化钾水溶液溶解后，向此铬酸钾溶液中加入铬酸酐至 pH=3，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钾溶液；纯化后的铬酸钾溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得到铬酸钾晶体，铬酸钾晶体纯度为 99.9 %，达到合格产品要求。

### 实施例 2:

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，氢氧化钠及完全脱水后循环返回到反应器的氢氧化钠溶液，其中氢氧化钠总量与铬铁矿的重量比为 2: 1，通入氧气，完全混合后，升温至 500℃，反应 20 小时，得到含碱液、铬酸钠及铁渣的混合产物，铬铁矿中的铬转化率大于 99%。

用浓度为 30wt% 的氢氧化钠水溶液浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 45wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钠粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.15wt%。

将铬酸钠粗产品用 1wt% 的氢氧化钠水溶液溶解后，向此铬酸钠溶液中通过二氧化碳至 pH=7，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钠溶液；纯化后的铬酸钠溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得到铬酸钠晶体，铬酸钠晶体纯度为 99.8 %，达到合格产品要求。

**实施例 3:**

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，氢氧化钾及脱除部分水的循环返回到反应器的氢氧化钾溶液，其中氢氧化钾总量与铬铁矿的重量比为 2: 1，通入氧气，完全混合后，升温至 350℃，反应 6 小时，得到含碱液、铬酸钾及铁渣的混合产物，铬铁矿中的铬转化率大于 99%。

用浓度为 20wt% 的氢氧化钾水溶液浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 40wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钾粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.2wt%。

将铬酸钾粗产品用 5wt% 的氢氧化钾水溶液溶解后，向此铬酸钾溶液中加入硫酸氢钾至 pH=8，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钾溶液；纯化后的铬酸钾溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得到铬酸钾晶体，铬酸钾晶体纯度为 99.8%，达到合格产品要求。

**实施例 4:**

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，氢氧化钾及完全脱水后循环返回到反应器的氢氧化钾溶液，其中氢氧化钾总量与铬铁矿的重量比为 3: 1，通入空气和氧气的混合物，完全混合后，升温至 400℃，反应 4 小时，得到含碱液、铬酸钾及铁渣的混合产物，铬铁矿中的铬转化率大于 99%。

用水浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 45wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钾粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.1wt%。

将铬酸钾粗产品用 20wt% 的氢氧化钾水溶液溶解后，向此铬酸钾溶液中加入硫酸至 pH=4，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钾溶液；纯化后的铬酸钾溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得到铬酸钾晶体，铬酸钾晶体纯度为 99.7%，达到合格产品要求。

**实施例 5:**

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，与铬铁矿等摩尔的过氧化钠，氢氧化钠及脱除部分水的循环返回到反应器的氢氧化钠溶液，其中氢氧化钠总量与铬铁矿的重量比为 8: 1，完全混合后，升温至 300℃，反应 20 小时，得到含碱液、铬酸钠及铁渣的混合产物。

用浓度为 25wt% 的氢氧化钠水溶液浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 35wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钠粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.3wt%。

将铬酸钠粗产品用 5wt% 的氢氧化钠水溶液溶解后，向此铬酸钠溶液中加入铬酸酐至 pH=4，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钠溶液；纯化后的铬酸钠溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得到铬酸钠晶体，铬酸钠晶体纯度为 99.9 %，达到合格产品要求。

#### 实施例 6:

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，氢氧化钾及完全脱水后循环返回到反应器的氢氧化钾溶液，其中氢氧化钾总量与铬铁矿的重量比为 7: 1，通入空气，完全混合后，升温至 450℃，反应 2 小时，得到含碱液、铬酸钾及铁渣的混合产物，铬铁矿中的铬转化率大于 99%。

用浓度为 10wt% 的氢氧化钾水溶液浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 35wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钾粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.05wt%。

将铬酸钾粗产品用 15wt% 的氢氧化钾水溶液溶解后，向此铬酸钾溶液中加入硝酸至 pH=5，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钾溶液；纯化后的铬酸钾溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得到铬酸钾晶体，铬酸钾晶体纯度为 99.7 %，达到合格产品要求。

#### 实施例 7:

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，与铬铁矿等摩尔的硝酸钾，氢氧化钾及脱除部分水的循环返回到反应器的氢氧化钾溶液，其中氢氧化钾总量与铬铁矿的重量比为 6: 1，完全混合后，升温至 250℃，反应 15 小时，得到含碱液、铬酸钾及铁渣的混合产物。

用含 KOH 约 5wt% 的铁渣洗涤液浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 70wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钾粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.4wt%。

将铬酸钾粗产品用 10wt% 的氢氧化钾水溶液溶解后，向此铬酸钾溶液中加入重铬酸钾至 pH=6，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钾溶液；纯化后的铬酸钾溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得到铬酸钾晶体，铬酸钾晶体纯度为 99.8 %，达到合格产品要求。

#### 实施例 8:

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，氢氧化钠及完全脱水后循环返回到反应器的氢氧化钠溶液，其中氢氧化钠总量与铬铁矿的重量比为 5: 1，通入空气，完全



混合后，升温至 550℃，反应 1 小时，得到含碱液、铬酸钠及铁渣的混合产物，铬铁矿中的铬转化率大于 99%。

用浓度为 15wt% 的氢氧化钠水溶液浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 50wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钠粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.1wt%。

将铬酸钠粗产品用水溶解后，向此铬酸钠溶液中加入碳酸氢钠至 pH=8，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钠溶液；纯化后的铬酸钠溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得到铬酸钠晶体，铬酸钠晶体纯度为 99.8%，达到合格产品要求。

#### 实施例 9：

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，与铬铁矿等摩尔的硝酸钠，氢氧化钠及完全脱水后循环返回到反应器的氢氧化钠溶液，其中氢氧化钠总量与铬铁矿的重量比为 5:1，完全混合后，升温至 400℃，反应 8 小时，得到含碱液、铬酸钠及铁渣的混合产物。

用浓度为 10wt% 的氢氧化钠水溶液浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 40wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钠粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.2wt%。

将铬酸钠粗产品用 10wt% 的氢氧化钠水溶液溶解后，向此铬酸钠溶液中加入重铬酸钠至 pH=6，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钠溶液；纯化后的铬酸钠溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得到铬酸钠晶体，铬酸钠晶体纯度为 99.8%，达到合格产品要求。

#### 实施例 10：

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，氢氧化钾及完全脱水后循环返回到反应器的氢氧化钾溶液，其中氢氧化钾总量与铬铁矿的重量比为 5:1，通入氧气，完全混合后，升温至 500℃，反应 1 小时，得到含碱液、铬酸钾及铁渣的混合产物，铬铁矿中的铬转化率大于 99%。

用浓度为 15wt% 的氢氧化钾水溶液浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 30wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钾粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.04wt%。

将铬酸钾粗产品用水溶解后，向此铬酸钾溶液中通入二氧化硫至 pH=9，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钾溶液；纯化后的铬酸钾溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得

到铬酸钾晶体，铬酸钾晶体纯度为 99.7 %，达到合格产品要求。

#### 实施例 11:

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，氢氧化钾及完全脱水后循环返回到反应器的氢氧化钾溶液，其中氢氧化钾总量与铬铁矿的重量比为 4: 1，通入空气，完全混合后，升温至 550℃，反应 3 小时，得到含碱液、铬酸钾及铁渣的混合产物，铬铁矿中的铬转化率大于 99%。

用浓度为 25wt%的氢氧化钾水溶液浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 55wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钾粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.035wt%。

将铬酸钾粗产品用 5wt%的氢氧化钾水溶液溶解后，向此铬酸钾溶液中加入盐酸至 pH=5，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钾溶液；纯化后的铬酸钾溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得到铬酸钾晶体，铬酸钾晶体纯度为 99.8 %，达到合格产品要求。

#### 实施例 12:

在反应器中加入粒径小于 200 目的铬铁矿，与铬铁矿等摩尔的过氧化钾，氢氧化钾及脱除部分水的循环返回到反应器的氢氧化钾溶液，其中氢氧化钾总量与铬铁矿的重量比为 8: 1，完全混合后，升温至 200℃，反应 20 小时，得到含碱液、铬酸钾及铁渣的混合产物。

用水浸取混合产物，浸出浆料的碱浓度为 50wt%，过滤浸出浆料，分离出铬酸钾粗产品、铁渣和碱液。铁渣经洗涤、干燥后，分析测得铁渣含铬量为 0.5wt%。

将铬酸钾粗产品加水溶解，向此铬酸钾溶液中通入二氧化碳至 pH=7，过滤，除去沉淀物，得到纯铬酸钾溶液；纯化后的铬酸钾溶液经蒸发、结晶、过滤、干燥，得到铬酸钾晶体，铬酸钾晶体纯度为 99.8 %，达到合格产品要求。

## 权利要求

1. 一种铬酸盐的生产方法，其特征在于：将铬铁矿在碱金属氢氧化物熔体或水溶液中使用氧化剂进行氧化分解，用水溶液浸取反应产物得到浸出浆料，从浸出浆料中分离出铬酸盐粗产品，该方法包括如下步骤：
  - 1) 解铬铁矿：铬铁矿在碱金属氢氧化物熔体或水溶液中与氧化剂在反应器中进行反应，得到含碱金属氢氧化物、碱金属铬酸盐及铁渣的混合产物；其中碱金属氢氧化物的重量为铬铁矿重量的 2—8 倍；氧化剂用量等于或超过铬铁矿分解所需的化学反应计量用量；反应体系的水含量为所有反应物总重量的 0—50wt%；反应温度为 200—550℃；反应时间为 1—20 小时；
  - 2) 步骤 1) 得到的混合产物用 0—30wt% 碱金属氢氧化物水溶液进行浸取，得到含 30—70wt% 碱金属氢氧化物的浸出浆料；
  - 3) 将步骤 2) 得到的浸出浆料进行分离，分别得到碱金属铬酸盐粗产品、铁渣和碱液。
2. 按权利要求 1 所述的铬酸盐的生产方法，还包括将铬酸盐粗产品纯化制得铬酸盐纯晶体的步骤，按如下步骤进行：
  - 4) 步骤 3) 得到的铬酸盐粗产品用水溶液溶解，得到铬酸盐溶液；
  - 5) 将步骤 4) 得到的铬酸盐溶液用酸化剂调 pH=3—9，滤除沉淀物，得到铬酸盐纯溶液；
  - 6) 将铬酸盐纯溶液加热蒸发，进行结晶、过滤、干燥，得到铬酸盐纯晶体产品和结晶母液。
3. 按权利要求 1 所述的铬酸盐的生产方法，其特征在于：所述的步骤 1) 中的氧化剂包括空气、氧气、硝酸钠、硝酸钾、过氧化钠、过氧化钾或其混合物。
4. 按权利要求 1 所述的铬酸盐的生产方法，其特征在于：所述的步骤 1) 中的碱金属氢氧化物包括由步骤 3) 返回的碱金属氢氧化物、补加的碱金属氢氧化物或其混合物。
5. 按权利要求 1 所述的铬酸盐的生产方法，其特征在于：所述的步骤 1) 和步骤 2) 中的碱金属氢氧化物是氢氧化钠或氢氧化钾。
6. 按权利要求 1 所述的铬酸盐的生产方法，其特征在于：包括步骤 3) 得到的碱液返回步骤 1) 用于作为分解铬铁矿的碱金属氢氧化物水溶液。
7. 按权利要求 2 所述的铬酸盐的生产方法，其特征在于：所述的步骤 4) 中的水溶液是 0—20 wt% 的氢氧化钠或氢氧化钾水溶液。
8. 按权利要求 2 所述的铬酸盐的生产方法，其特征在于：步骤 5) 所述的酸化剂是无机酸、酸性气体、铬酸酐、重铬酸钠、重铬酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硫酸氢钠或硫酸氢钾。

酸氢钾等；所述的无机酸包括硫酸、盐酸或硝酸；所述的酸性气体是二氧化碳或二氧化硫。

9. 按权利要求 2 所述的铬酸盐的生产方法，其特征在于：包括步骤 6) 得到的结晶母液返回步骤 4)，用于作为溶解铬酸盐粗产品的水溶液。

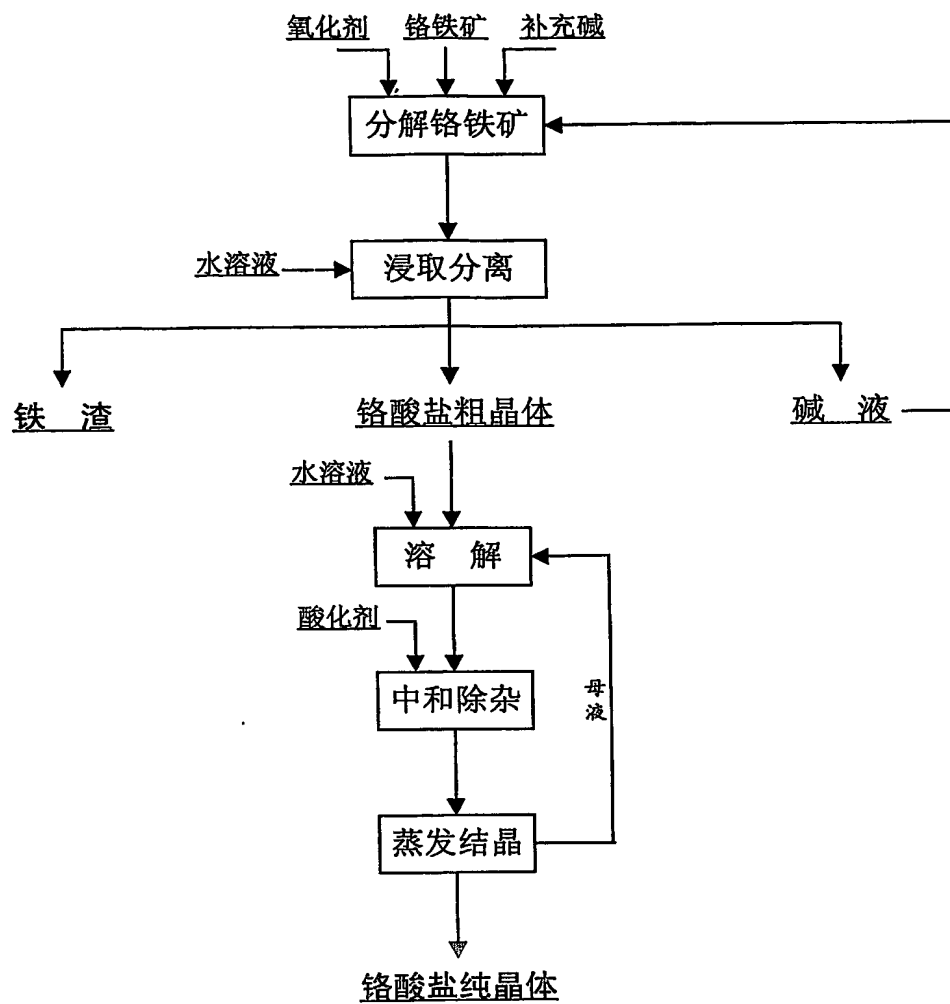


图 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN03/00199

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 37/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>7</sup> C01G 37/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN1410358A ( INST PROCESS ENG CHINESE ACAD SCI ), April.16.2003 , see claim 1 , 5 , 6 , 10	1 - 9
X	CN1240763A ( MINGGUANG CHEM PLANT LONGKOU CITY ) , Jan.12.2000 , see claim 3 and example 1	1 - 9
X	CN1226512A ( CHEM METALLURGY INST CHINESE ACAD SCI ) , Aug.25.1999 , see page 2 line 15 - page 3 line 4	1 - 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
Dec.15.2003

Date of mailing of the international search report

11 · MAR 2004 (11 · 03 · 2004)

Name and mailing address of the ISA/CN  
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,  
100088 Beijing, China

Authorized officer

ZUOJIA XUN

Facsimile No. 86-10-62019451

Telephone No. 86-10-62084829



International application No.  
PCT/CN03/00199

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1410358A	April.16.2003	none	
CN1240763A	Jan.12.2000	none	
CN1226512A	Aug.25.1999	none	

# 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/00199

## A. 主题的分类

C01G 37/14

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC<sup>7</sup> C01G 37/14

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

## C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
E	CN1410358A (中科院过程工程研究所), 16.4 月 2003, 参见权利要求 1, 5, 6, 10	1 - 9
X	CN1240763A (龙口市明光化工厂), 12.1 月 2000, 参见权利要求 3 和实施例 1	1 - 9
X	CN1226512A (中科院化工冶金研究所), 25.8 月 1999, 参见说明书第 2 页第 15 行一第 3 页第 4 行	1 - 9

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

15.12 月 2003

国际检索报告邮寄日期

11 - 3 月 2004 (11 - 03 - 2004)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

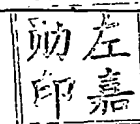
中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

受权官员

左嘉勋

电话号码: 86-10-62084829





国际检索报告  
关于同族专利成员的情报

国际申请号  
PCT/CN03/00199

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1410358A	16.4 月 2003	无	
CN1240763A	12.1 月 2000	无	
CN1226512A	25.8 月 1999	无	